

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 李 秀 妍

シリコン(Si) CMOS デバイスの高性能化は依然として急速に進んでいるが、その中身は従来の微細化による手法だけではなく新しい材料の導入が必須になりつつある。CMOS 用ゲート絶縁膜として使われてきたシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$  膜)の薄膜化は微細化の中で中心的な役割を果たしてきたが、すでに量子力学的なトンネル効果によって漏れ電流が流れてしまう程度まで薄膜化している。そこで  $\text{SiO}_2$  膜に替わる新しい絶縁膜材料としていわゆる高誘電率ゲート絶縁膜 (high-k 膜) が既に最先端 CMOS では導入されている。その際、high-k 膜として使われている  $\text{HfO}_2$  膜を Si 基板上に直接堆積すると界面が劣化することが知られており、そのため通常は Si 基板上に薄く  $\text{SiO}_2$  膜を形成し、その上に  $\text{HfO}_2$  膜を堆積するという手法がとられている。しかしながら、容量的には  $\text{SiO}_2$  膜が全体の容量を支配する段階に既になりつつある。そこで、まず  $\text{SiO}_2$  上に  $\text{HfO}_2$  膜を形成し、その後にプロセス的に  $\text{SiO}_2$  を除去する (scavenging) 手法が最近提案されている。しかし、その除去機構は材料科学的にはほとんど不明である。それがまさに、「Kinetic study of interfacial  $\text{SiO}_2$  scavenging in  $\text{HfO}_2$  gate stack on Si substrate」という本研究課題となっている。本論文は7章から構成されている。

第1章は序論であり、CMOSの微細化におけるhigh-k膜の必要性およびscavengingの基本的性質を述べた後に本研究の目的と位置づけを明確化している。

第2章は本研究を進めるにあたっての $\text{HfO}_2$ の持つ熱力学的性質と現象的にはscavengingの逆過程である酸化過程の基礎理論を展開しモデリングに向けた基礎を述べている。

第3章は実際に $\text{HfO}_2$ 膜を用いて $\text{SiO}_2$ 膜のscavengingを行い、それを観察していく上での実験的基礎を述べている。本研究では一般的に行われている電極メタルによるscavengingではなく、超高真空熱処理によって行うという部分に大きな特徴と新規性がある。電極メタルがないことによって上部からの物理分析ができるようになっており、実験手法として主に昇温脱離測定、X線光電子分光 (XPS)、高分解能RBS分析を用いている。これによって、scavenging過程において何が気相に脱離し、何が膜中を拡散していくかを解析している。また $\text{SiO}_2$ 膜厚の変化はXPSによって詳細に評価されている。

第4章は本論文中において最も重要な章となっており主要な実験結果が示されている。まずは $\text{HfO}_2$ 中の酸素空孔がscavengingのトリガーになっていることを実験的に確認している。さらに本論文中でもっとも重要な新しい実験結果として以下の三つについて詳述して

いる。(i) scavengingにおける基板の効果。これはSi基板のかわりにサファイア基板を用いるとscavengingは起きないが、SiC基板上ではSiよりも高い温度で起きることが示されている。(ii) Si基板表面はscavenging後に何も影響を受けない。これは以前より曖昧であった部分であるが、今回の研究において実験的に明瞭に示されている。(iii) SiO<sub>2</sub>膜厚が5 nm以上になるとscavengingが観測されない。これらはすべてscavengingに関して初めて報告された実験結果である。

第5章は得られた実験結果をもとに物理モデルを構築し、scavenging現象に関して速度論的理解を試みた章である。第4章で述べた(i)と(ii)の結果に基づきSiの化学ポテンシャルの重要性和、(iii)の結果からバルク熱力学的要請に加えて界面エネルギーによる界面SiO<sub>2</sub>のSi化学ポテンシャルの増大の重要性が指摘されている。一方、酸素空孔の導入はSiO<sub>2</sub>中のSiの化学ポテンシャルをより増加させSiO<sub>2</sub>の自己分解を促しscavengingを引き起こしているというscavengingの全体モデルが提案されている。さらに、上記の理解に基づいてscavengingの時間依存性に関する解析式も示されている。

第6章は論文等で既に報告のあるメタル電極によるscavengingの結果と本研究成果による結果とを比較しながら、その原理的な同等性と定量的差異に関して議論している。

第7章は以上の総括と将来展望である。

以上を要するに、本研究は HfO<sub>2</sub> 薄膜が基板上 SiO<sub>2</sub> 薄膜にどのような影響を与え scavenging が起きているかを詳細に調べた論文であり、CMOS 微細化のための手法および理解という観点から重要であることは言うまでもないが、ナノメートル膜厚領域において起きている原子の動きを実験的に突き止め、それを熱力学と速度論的解釈によってモデル化したものであり、シリコンマイクロエレクトロニクス分野だけでなく材料工学の観点からも意義は大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。